Ueber die Haftfestigkeit von Alkylen bei der Friesschen Verschiebung.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Philosophischen Fakultät
der
Philipps-Universität
zu
Marburg

vorgelegt von

ELIMAR JANSSEN
aus Dortmund.

Marburg-Lahn 1930

Buchdruckerei Joh. Wagner & Söhne, Frankfurt a. M.-Höchst.

Als Dissertation angenommen am 6. November 1929.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. November 1929.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MEINEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554401_0092

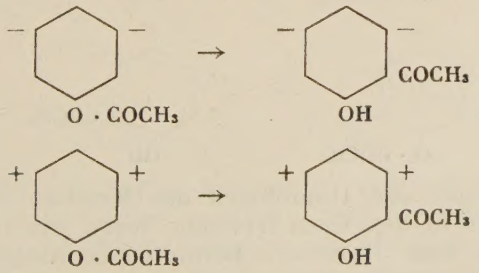
Allgemeiner Teil.

In einer Arbeit von K. v. Auwers mit Bundesmann und Wieners[1]) war festgestellt worden, daß im Verlauf der Friesschen Verschiebung in gewissen Fällen neben dem Eintritt eines Acetyls in den Kern eine Wanderung eines Methyls stattfand. Wieners gelang es, die Konstitution der meisten der dabei auftretenden Verbindungen aufzuklären, und die Umlagerungen, die innerhalb des Kerns stattgefunden hatten, in einen gesetzmäßigen Zusammenhang zu bringen. Weiterhin war es aufgefallen, daß Alkylwanderungen im Kern bei der Fries'schen Verschiebung nur oder wenigstens besonders leicht bei einem bestimmten Phenoltypus eintraten.

Durch weitere Arbeiten von K. v. Auwers und W. Maus[2]) gewann man einen tieferen Einblick in die diesen Reaktionen zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten. Der Stand der Forschung war nach Veröffentlichung der letzten Arbeiten ungefähr folgender:

I. Alkyl in m-Stellung zum Phenolhydroxyl begünstigt durchaus die Bildung von o-Oxyketon. Als Beispiele seien angeführt die Verschiebungen der Acetate des symmetrischen m-Xylenols und des 3,5,-Diäthyl-phenols.

3)



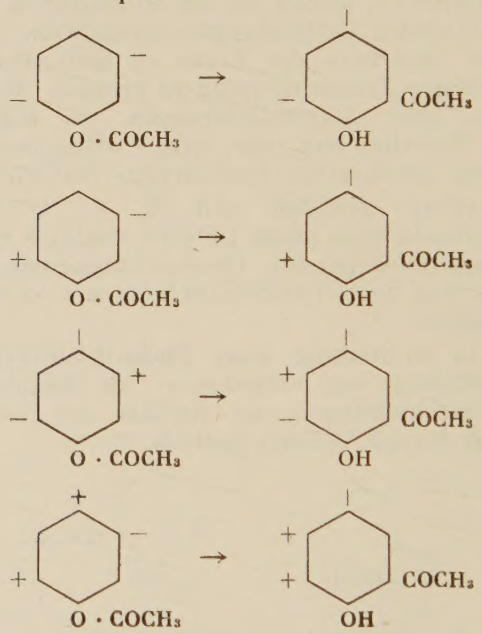
[1]) A. 447, 162 (1926).

[2]) A. 460, 240 (1928).

[3]) Wie schon in früheren Arbeiten sind Methylgruppen durch Striche und Aethylgruppen durch Kreuze angedeutet.

Zweitens ließ sich die schon von Wieners angegebene Regel, daß bei Acetaten von Phenolen mit einer freien o-Stellung Alkylwanderung im Verlauf der Friesschen Verschiebung nur dann eintritt, wenn die als Substituenten vorhandenen Alkyle sich zum Hydroxyl in 3- und 6- oder in 3-, 4- und 6-Stellung befinden, durch umfangreiches experimentelles Material belegen. Die eben bezeichneten Verbindungen entsprechen dem Typus des p-Xylenols und des Pseudocumenols.

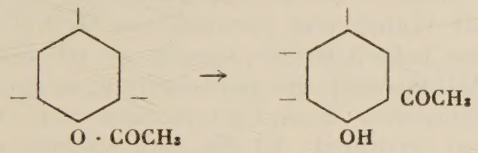
In der nachfolgenden Tabelle sind einige für diese Regel charakteristische Beispiele zu finden.



Versuche mit den Homologen des Mesitols, bei denen in jedem Fall das in den Kern tretende Acetyl ein in para- oder ortho-Stellung zum Hydroxyl befindliches Alkyl verdrängen muß, das entweder den Molekülverband verläßt oder im Kern wandert, ließen dieselben Gesetzmäßigkeiten erkennen. K. von Auwers und W. Mauß beobachteten in keinem Fall, daß durch das eintretende Acetyl die aus ihrer Stellung verdrängte Alkylgruppe etwa in die ortho-Stellung zum eingetretenen

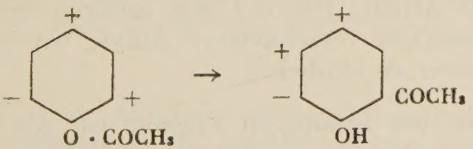
Acetylrest ging. Falls eine Kernwanderung überhaupt beobachtet werden konnte, wurde immer ein Produkt erhalten, dessen gewandertes Alkyl in die para-Stellung zum Säurerest getreten war. Es ist dann noch als besondere Tatsache hervorzuheben, daß bei der Verschiebung von Acetaten homologer Mesitole der Verlauf der Alkylwanderung von der Natur der im Kern vorhandenen Alkyle abhängt. Es zeigte sich hier, daß der Unterschied in der Haftfestigkeit von Methyl und Aethyl, von denen das erstere fester gebunden ist, eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Die Verschiebung des Acetyls im Mesitylacetat hatte als Hauptprodukt o-Aceto-vic.-hemellithenol ergeben.

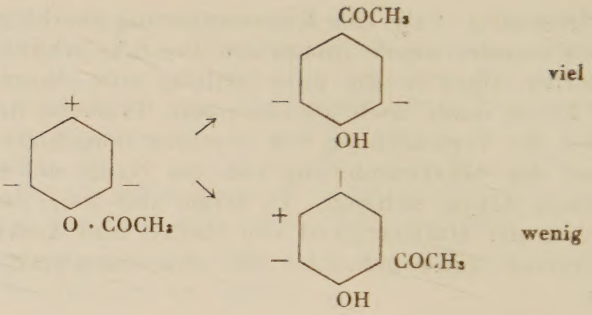


Das orthoständige Methyl war verdrängt worden und in die para-Stellung zum eingetretenen Acetyl gewandert.

Befanden sich in ortho- und para-Stellung zwei Aethyle, so ergab die Verschiebung ein ähnliches Bild: Das orthoständige Aethyl war von dem Acetylrest verdrängt worden und in die para-Stellung zum Acetyl gewandert.



Die beiden Versuche führten zu folgendem Schluß: Befinden sich in der ortho- und para-Stellung die gleichen Substituenten, dann wird das weniger fest haftende ortho-ständige Radikal durch die in die ortho-Stellung eintretende Acetylgruppe in die para-Stellung zu dieser dirigiert. Sehr auffallend verlief die Verschiebung vom Acetat des 2,6,-Dimethyl-4-äthyl-phenol. Das paraständige Aethyl wird durch die Acetylgruppe vollständig verdrängt; an ortho-Oxyketon wird kaum etwas gebildet.



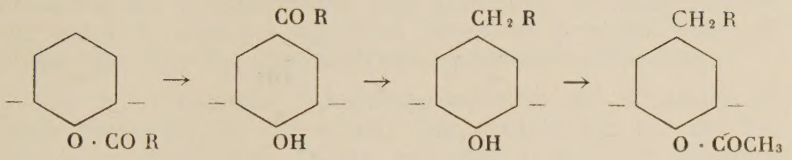
Frühere Versuche hatten ergeben, daß bei freier para-Stellung ein zur Wanderung gezwungenes Methyl sich in diese begibt. Ist diese jedoch bereits besetzt, so ist das Streben des wandernden Methyls nach der para-Stellung so groß, daß es die Alkyle mit geringerem Bindungsvermögen zum benachbarten Kohlenstoffatom verdrängt. Ist die para-Stellung nun mit dem gleichen Substituenten besetzt, dann wandert das Alkyl wahrscheinlich sofort in die para-Stellung zum eingetretenen Acetyl. Eine sichere Entscheidung läßt sich in diesen Fällen wegen der Gleichheit der entstehenden Produkte nicht treffen.

Aus den Ergebnissen dieser letzten Arbeiten von K. v. Auwers und W. Mauß ergab sich die Problemstellung für die vorliegende Arbeit. Die von den Autoren beobachtete ungleiche Haftfestigkeit verschiedener Alkyle war an passenden Materialien weiter zu studieren.

Die Acetate der benötigten Phenole für die Verschiebung einer ersten Versuchsreihe wurden alle nach einem gemeinsamen Schema aufgebaut.

Man stellte sich durch Erhitzen aus vic.-m-Xylenol und der äquivalenten Menge Säurechlorid den Ester her. Durch Verschiebung nach Fries unter milden Bedingungen wurde der Säurerest des Esters in die freie para-Stellung dirigiert. Das entstandene para-Oxyketon reduzierte man nach Clemmensen zu Phenol. Das Phenol war leicht zu acetylieren.

Im Schema erhalten wir folgendes Bild:



Man stellte sich auf diese Weise Phenole her, bei denen die para-Stellung abwechselnd mit Aethyl, Propyl, Butyl, Heptyl, Dodecyl und Benzyl besetzt war. Das erste Phenol dieser Reihe war schon von M a u ß dargestellt worden. Der Versuch wurde in dieser Arbeit wiederholt.

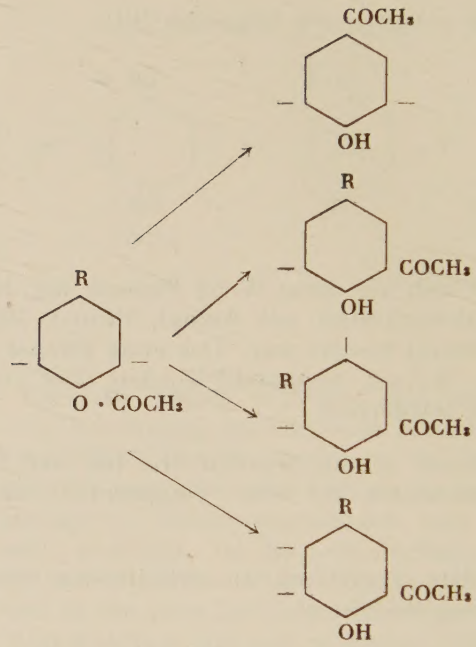
Die erhaltenen Acetate wurden drei bis vier Stunden lang mit Aluminiumchlorid auf eine Temperatur von 130°—140° erhitzt.

Die aus den Versuchen zu erhaltenden Verschiebungsprodukte konnten bestehen:

1. aus p-Aceto-vic.-m-xylenol. In diesem Falle hatte das Acetyl den paraständigen Substituenten vollständig verdrängt und aus dem Molekül geworfen.
2. konnte das orthoständige Methyl durch die Acetogruppe verdrängt worden sein und auch das Molekül verlassen haben.

Im Falle einer Alkylwanderung des verdrängten ortho-Substituenten bestand a) die Möglichkeit der Verdrängung des weniger haftfesten para-Substituenten, der dann an das benachbarte Kohlenstoffatom dirigiert werden konnte, oder b) die sofortige Wanderung des Methyls in die para-Stellung zum eintretenden Acetyl bei einem Substituenten mit gleicher Haftfestigkeit.

Das folgende Schema erläutere die verschiedenen Möglichkeiten.



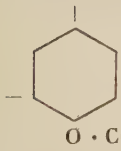
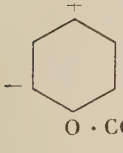
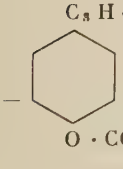
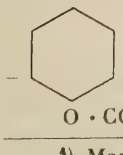
Außerdem war noch mit der Rückgewinnung von dem als Ausgangsmaterial verwendeten Acetat und dem daraus durch Verseifung erhaltenen Phenol zu rechnen. Die Aufarbeitung der Verschiebungsversuche war dem Auftreten dieser Produkte durch eine gut ausgearbeitete Methode anzupassen.

Ein ausgezeichnetes Mittel zur Trennung des Esters von allen hydroxylhaltigen Produkten mit phenolartigem Charakter fand man in der Anwendung der Claisen schen Lauge. Diese Lauge löste alle vorkommenden Phenole glatt auf und gab die Ester an den zum Waschen benutzten Petroläther wieder ab. Die Trennung der p-Oxyketone von den Phenolen und den o-Oxyketonen erfolgte durch Wasserdampfdestillation. Die Phenole und o-Oxyketone ließen sich dann meistens durch Vakuumdestillation scheiden. In schwierigen Fällen reinigte man die o-Oxyketone über die p-Nitrophenylhydrazone.

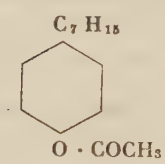
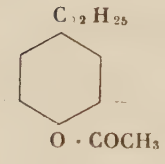
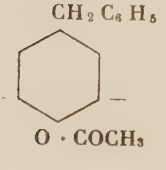
Welches von den theoretisch möglichen o-Oxyketonen in den einzelnen Verschiebungen entstanden war, ließ sich bei den

Versuchen der ersten Reihe nie sicher entscheiden, weil die fraglichen Körper nur in sehr geringer Menge entstanden. Für den Zweck der Untersuchung war dies ohne besondere Bedeutung, wenn es auch an sich von Interesse gewesen wäre, die Struktur der einzelnen Verschiebungsprodukte aufzuklären.

Aus der folgenden Tabelle lassen sich die Resultate der ganzen Versuchreihe übersehen. Der Aufbau der für die Verschiebungen benötigten Acetate von den homologen Mesitolen bot keine weiteren Schwierigkeiten und erfolgte in allen Fällen nach dem vorher erwähnten Schema.

Menge der gesamten gewonnenen Verschiebungsprodukte in Prozenten des umgesetzten Ausgangsmaterials. [4])	davon para-Produkt	davon ortho-Produkt
	43	1	42
	74	70	4
	47	46	1
	50	40	10

[4]) Man wog den unverändert zurückgewonnenen Ester und das durch Verseifung entstandene zugehörige Phenol und berechnete daraus die Menge des umgesetzten Ausgangsmaterials. Der an 100% fehlende Teil der Umsetzungsprodukte bestand aus Harz.

Menge der gesamten gewonnenen Verschiebungsprodukte in Prozenten des umgesetzten Ausgangsmaterials.	davon para-Produkt	davon ortho-Produkt
	21.5	18	3.5
	20	20	—
	65	65	—

Aus der Tabelle geht hervor, daß als Hauptprodukt aller Verschiebungen dieser Reihe das p.-Aceto-vic.-m-xylenol erscheint. Die einzige Ausnahme bildet das Acetat vom Mesitol. Außerdem ließen sich in den meisten Fällen geringe Mengen vom o-Oxyketon zum mindestens durch die charakteristische blaue Farbreaktion mit Eisenchlorid nachweisen.

Aus den Zahlen der ersten Reihe ist zu ersehen, daß mit dem Schwererwerden der paraständigen Reste die Verharzung unverhältnismäßig groß wird, ja manchmal beinahe die ganze Reaktion überdeckt. Worauf diese Verharzung zurückzuführen ist, ließ sich nicht feststellen.

Man muß nun annehmen, daß je geringer die Menge an gebildeten p-Aceto-vic.-m-xylenol ist, desto fester das in der para-Stellung sitzende Alkyl haftet. Prüft man daraufhin die Tabelle, so ist sofort zu ersehen, daß sich zwischen Methyl und Aethyl ein enorm großer Sprung befindet. Methyl wird in der para-Stellung kaum abgespaltet, die Aethylgruppe beinahe zu 75%. Von dem Aethylradikal ab steigt dann die Haftfestigkeit

wieder, und zwar zuerst stark, dann allmählich bis anscheinend zu einem Maximum, das jedoch unter der Haftfestigkeit des Methyls liegt.

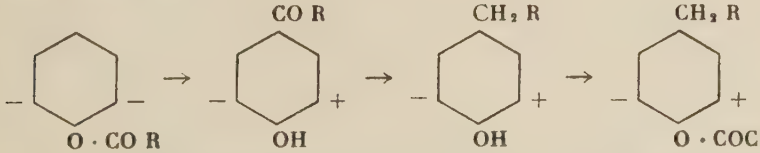
Ordnet man die Alkyle nach steigender Haftfestigkeit, so erhält man demnach folgende Reihe:

Aethyl < Propyl < Butyl < Heptyl < Dodecyl . . . < Methyl.

Ob die Reihe wirklich innerhalb ihrer Glieder sich stetig nach dem Endgliede hin bewegt oder ob periodische Schwankungen mit Maximis und Minimis auftreten, wie es Meerwein bei Pinakolinumlagerungen fand, ließ sich in unserem Fall nicht sicher entscheiden, da die Verharzung bei den höheren Gliedern manchmal so stark war, daß sie beinahe die ganze Reaktion überlagerte. Dieser Versuchsreihe wurde noch ein Versuch mit dem Acetat von 2,6-Dimethyl-4-benzyl-phenol angeschlossen. Die Verschiebung ergab das erwartete Produkt, das p-Aceto-vic.-m-xylenol, in 65%iger Ausbeute. An o-Keton konnte nichts nachgewiesen werden. Die Benzylgruppe haftet also ähnlich lose wie das Aethyl.

Um die Haftfestigkeit der Substituenten weiter zu untersuchen, wurden für eine zweite Versuchsreihe Homologe des Mesitols hergestellt, bei denen alle drei Substituenten unter sich verschieden waren. Man baute Verbindungen auf, bei der die 2- und 6-Stellung zum Hydroxyl mit Methyl und Aethyl besetzt waren, während in die para-Stellung wieder abwechselnd Aethyl, Propyl, Butyl, Heptyl und Dodecyl eingeführt wurde.

Der Aufbau der benötigten homologen Mesitole geschah analog dem Schema der ersten Versuchsreihe. Nach dem Verestern des 2-Methyl-6-äthyl-phenols wurde der betr. Säurerest in die para-Stellung verschoben, reduziert und das erhaltene Phenol acetyliert.



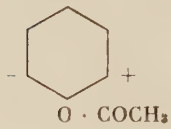
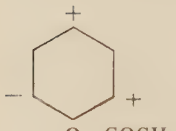
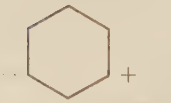
Die nachfolgende Tabelle orientiert über die erhaltenen Prozentzahlen an ortho- und para-Produkten, die nach genau denselben Grundsätzen berechnet wurden, wie die der Tabelle der ersten Versuchsreihe. (Tabelle s. S. 11).

Die beiden ersten Versuche dieser Reihe waren schon von W. Mauß angestellt worden. Sie wurden nicht wiederholt.

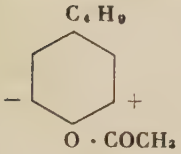
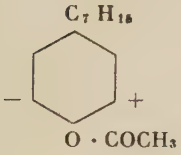
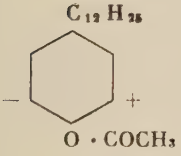
Diese Versuchsreihe bestätigt beinahe alle vorher gefundenen Regeln über die Haftfestigkeit der verschiedenen Substituenten

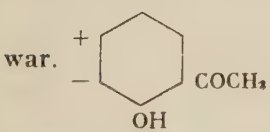
Es ist klar zu ersehen, daß Aethyl in der ortho-Stellung am wenigsten fest haftet. Es entsteht bei allen Versuchen immer ortho-Keton in sehr großer Ausbeute. Außerdem zeigt es sich wieder, daß mit dem Anwachsen der para-Substituenten die Verharzung eine ungewöhnlich große wird. Aus dem letzten Versuch läßt sich deshalb überhaupt kein Schluß ziehen.

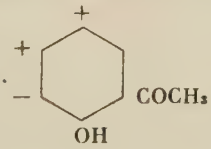
Ueber die Natur der gebildeten o-Oxyketone ließ sich nur in einzelnen Fällen etwas aussagen.

Menge der gesamten gewonnenen Verschiebungsprodukte in Prozenten des umgesetzten Ausgangsmaterials. [5]	davon para-Produkt	davon ortho-Produkt
 O · $COCH_3$	70	—	70
 O · $COCH_3$	70	—	70
C_3H_7  O · $COCH_3$	30	Spur	30

[5]) Man wog den unverändert zurückgewonnenen Ester und das durch Verseifung entstandene zugehörige Phenol und berechnete daraus die Menge des umgesetzten Ausgangsmaterials. Der an 100% fehlende Teil der Umsetzungsprodukte bestand aus Harz.

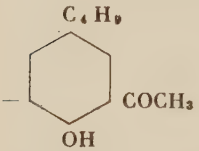
Menge der gesamten gewonnenen Verschiebungsprodukte in Prozenten des umgesetzten Ausgangsmaterials.	davon para-Produkt	davon ortho-Produkt
	46	—	46
	33 1/3	—	33 1/3
	ca. 5	Spur	—

Bei dem ersten Versuch dieser Reihe hatte M a u ß festgestellt, daß in überwiegender Menge ein o-Oxyketon von der Formel des 2-4-Dimethyl-3-äthyl-6-aceto-phenol gebildet worden war. 

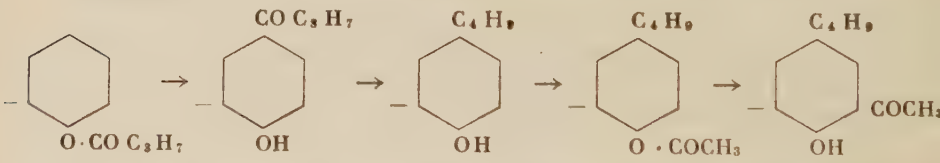
Beim zweiten Versuch hatte M a u ß ein o-Oxyketon von einer ähnlichen Struktur erhalten, das 2-Methyl-3,4-diäthyl-6-aceto-phenol.  In diesen beiden Versuchen war also die Acetylgruppe in die ortho-Stellung und hatte das Aethyl veranlaßt, in die para-Stellung zu wandern.

Ueber das o-Oxyketon des dritten Versuches, dessen p-Nitrophenylhydrazon zwischen 130°-150° schmolz, konnte man nichts Sicheres aussagen. Es ließ sich höchstens aus dem Verlauf der vierten Verschiebung dieser Versuchsreihe ein analoger Schluß ziehen.

Der vierte Versuch hatte ein o-Oxyketon ergeben, dessen p-Nitrophenylhydrazon bei 160°-164° schmolz. Der verhältnismäßig scharfe Schmelzpunkt gab Veranlassung, das gebildete ortho-Keton, indem man das 2-Methyl-4-butyl-6-aceto-phenol vermutete, zu identifizieren.



Das fragliche o-Oxyketon wurde aufgebaut aus dem Butyrylester des o-Kresols. Nach der Verschiebung des Säurerestes in die para-Stellung und darauffolgender Reduktion wurde acetyliert und die Acetogruppe in die ortho-Stellung verschoben.

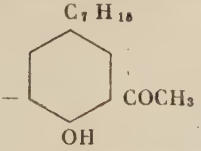


Das p-Nitrophenylhydrazon dieses o-Oxyketons hatte einen F. P. 168°-170°.

Der Mischschmelzpunkt dieses Hydrazons mit der aus dem Verschiebungsprodukt erhaltenen Substanz zeigte keine Depression. Die Aethylgruppe in ortho-Stellung war also aus dem Molekül ausgetreten; eine Verschiebung von Alkylgruppen im Kern war nicht erfolgt.

Das p-Nitrophenylhydrazon des ortho-Ketons, das bei dem Versuch mit dem para-Heptylsubstituenten entstanden war, schmolz bei 127°-140°, die Einheitlichkeit der Substanz ist fraglich. Ueber die Konstitution dieses o-Oxyketons läßt sich nur vermutungsweise sagen, daß auch in diesem Fall das Aethyl ab-

gespalten worden und somit das Phenol von folgender Konstitution entstanden war:



Aus den Produkten der Verschiebung des Acetates vom Phenol, das die Dodecylgruppe als para-Substituenten trug, konnte man überhaupt keine Schlüsse ziehen. Etwa entstandenes o-Oxyketon war nicht sicher nachzuweisen, weder durch p-Nitrophenylhydrazin noch durch Farbreaktion mit Eisenchlorid.

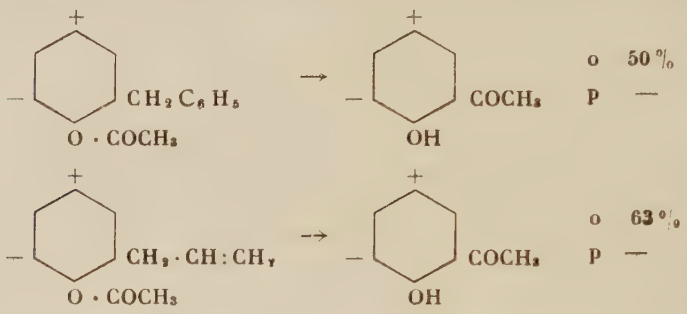
Die Spur von gefundenem p-Acetoderivat, die durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde, kann bei der Menge des Ausgangsmaterials, es handelt sich um etwa 3 g, nicht gegen die bis jetzt entwickelte Theorie sprechen.

Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte war, wie schon erwähnt wurde, verharzt.

Die Untersuchungen, die im Anschluß an diese Reihe angestellt wurden, bezweckten die Haftigkeit von Allyl und Benzyl in der ortho-Stellung des 2-Methyl-4-äthyl-phenols zu vergleichen. Zur Darstellung dieser Phenole benutzte man die von Claisen angegebene Methode der Kernallylierung und -benzylierung von Phenolen. Zum Aufbau der gewünschten Körper löste man das 2-Methyl-4-äthyl-phenol in der 3fachen Menge Toluol auf und gab die zur Bildung des Phenolates benötigte Menge Natriumdraht zu. Dann versetzte man dieses Gemisch langsam mit Allylbromid oder Benzylbromid. Nach der Aufarbeitung mit Hilfe von Claisenscher Lauge ließen sich die entsprechenden Allyl- oder Benzylverbindungen durch einmalige Vakuumdestillation rein gewinnen.

In der ersten Versuchsreihe war schon bewiesen worden, daß die Benzylgruppe in der para-Stellung weniger fest haftet als die normalen Alkylhomologen. Bei der Besetzung der para-Stellung durch Aethyl und einer ortho-Stellung durch Benzyl war bei der Verschiebung des Acetates para-Keton höchstens in geringer Menge, dagegen sehr viel ortho-Oxyketon zu erwarten. Für die Allylgruppe konnte man ähnliche Verhältnisse annehmen.

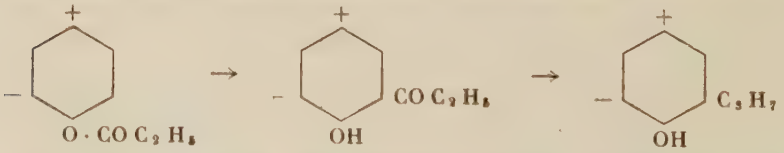
Das Ergebnis der Versuche ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.



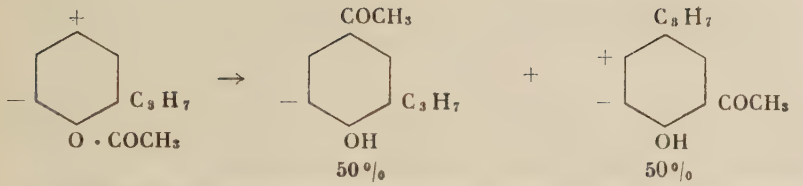
Die Verharzung war wieder verhältnismäßig beträchtlich.

Bei beiden Versuchen war der ortho-Substituent durch das Acetyl vollständig verdrängt worden und hatte das Molekül verlassen. Die Sicherstellung der Konstitution der o-Oxyketone gelang durch die p-Nitrophenylhydrazone, die beide bei 196°-198° schmolzen und mit dem von M a u ß hergestellten Derivat des 2-Methyl-4-äthyl-6-acetyl-phenols keine Depression gaben.

Zum Schluß dieser Arbeit ist noch über zwei Versuche zu berichten. Der erste bildet einen Gegenversuch zur Verschiebung des Acetyls im 2-Methyl-6-äthyl-4-propylphenyl-acetat. Das Ausgangsmaterial wurde hergestellt durch Verestern des 2-Methyl-4-äthyl-phenols mit Propionylchlorid, nachfolgender Verschiebung des Propionsäurerestes in die ortho-Stellung und Reduktion des o-Oxyketons nach Clemmensen.



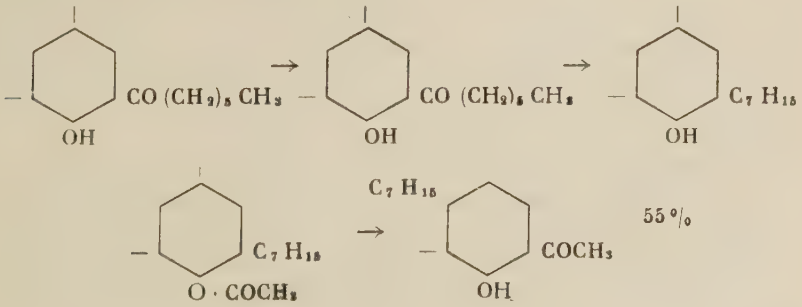
Die Aufarbeitung der Verschiebung des Acetates von diesem Phenol ergab die Bildung eines p-Acetophenols vom F. P. 96°-98°. Es entstand außerdem ungefähr die gleiche Menge eines o-Oxyketons, dessen p-Nitrophenylhydrazon bei 200°—208° schmolz.



Es läßt sich nur vermutungsweise annehmen, daß in dem entstandenen Keton das Propyl nicht ausgetreten, sondern gewandert war. Nach der Haftfestigkeit von Aethyl und Propyl ist weiter zu vermuten, daß in dem fraglichen o-Oxyketon die Propylgruppe die Aethylgruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom verschoben hatte und an ihre Stelle getreten war, doch bleibt die Struktur der Verbindung vorläufig unsicher.

Beim Ersatz eines ortho-ständigen Methyls im Mesitolacetat durch ein homologes Alkyl war zu erwarten, daß durch die F r i e s sche Verschiebung ausschließlich o-Oxyketon entstehen würde. Man untersuchte diesen Fall am 2,4-Dimethyl-6-heptylphenylacetat. Ausgegangen wurde zum Aufbau des benötigten Phenols vom 2,4-Dimethyl-phenol, das man durch Heptoylchorid veresterte. Nach der Verschiebung der Heptoylgruppe in die ortho-Stellung wurde reduziert und das gebildete Phenol acetyliert.

Bei der Aufarbeitung des Verschiebungsversuches stellte man fest, daß kein para-Keton gebildet worden war. Es ließ sich nur o-Oxyketon nachweisen. Der Schmelzpunkt des p-Nitrophenylhydrazons vom gebildeten o-Oxyketon lag bei 127°-132°. Ueber das entstandene Orthooxyketon läßt sich nicht mit Sicherheit sagen ob die Heptylgruppe abgespaltet worden war oder im Molekül gewandert war.



Zusammenfassend ist über das Ergebnis der vorliegenden Arbeit zu bemerken:

I. Die von K. v. Auwers und W. Mauß aufgefundenen Regeln wurden durchweg bestätigt. Sie besagen hinsichtlich des Verlaufes der Fries schen Verschiebung bei einem Phenolester vom Typus des Mesitolacetates etwa folgendes:

Eintritt in die ortho-Stellung und Alkylwanderung findet nur dann statt, wenn einer der die ortho-Stellung besetzt haltenden Substituenten geringere oder gleiche Haftfestigkeit besitzt wie der paraständige Substituent. Das verdrängte Alkyl scheint dann meistens in die para-Stellung zu gehen, falls es nicht vollkommen abgespaltet wird. Haften jedoch die ortho-ständigen Alkyle fester als der para-ständige Substituent, dann verdrängt die Acetylgruppe das paraständige Radikal, ohne daß eine Alkylwanderung eintritt. In diesem Falle entsteht jedoch daneben fast regelmäßig in geringen Mengen eine o-Oxyketon, in dem Acetyl den haftfesteren Substituenten verdrängt hat und diesen veranlaßt, den in der para-Stellung zum Hydroxyl weniger fest haftenden Substituenten in die meta-Stellung zu dirigieren.

II. Es ließ sich für die Haftfestigkeit der para-Substituenten in der ersten Versuchsreihe für die normalen Alkylradikale eine Folge aufstellen, die mit Aethyl beginnt und sich über Propyl, Butyl, Heptyl bis zum Dodecyl fortsetzt. Methyl haftet nach den bisherigen Versuchen fester als alle anderen Alkyle. Allyl und Benzyl haben etwa die Gleiche oder noch geringere Haftfestigkeit als das Aethyl. In der ortho-Stellung haftet Propyl ebenso wie in der para-Stellung fester als Aethyl.

III. Im Verlauf der Reaktion der Fries schen Verschiebung richtet sich vermutlich der Angriff des Acetylrestes zuerst auf die in der ortho-Stellung befindlichen Radikale. Falls der Substituent so fest haftet, daß eine Verdrängung nicht stattfindet, dann scheint der Acetorest den in der para-Stellung befindlichen Substituenten als Angriffspunkt zu nehmen.

Die Rolle, die das Aluminiumchlorid bei der Verschiebung der Phenolester spielt, ist bei dem gegenwärtigen Stand der Frage noch nicht genügend geklärt. Wieners hat versucht, für den Anteil des Aluminiumchlorids an der Reaktion einen formelmäßigen Ausdruck zu finden. Diese Frage läßt sich erst

dann entscheiden, wenn die Aluminiumchloridanlagerungsverbindungen der Phenolester in ihrer Konstitution sichergestellt sind. Aus den experimentellen Ergebnissen der letzten Arbeiten von K. v. Auwers und W. Mauß läßt sich entgegen den Annahmen von Skraup und Rosenmund der Schluß ziehen, daß, wie man auch schon früher vermutet hatte, die Fries'sche Verschiebung auf einer intramolekularen Umlagerung beruht. Meine eigenen Versuche haben nichts ergeben, was dieser Auffassung widerspräche.

Experimenteller Teil.

I. Allgemeine Methoden.

A. Ester.

Die Ester wurden regelmäßig so bereitet, daß man zu dem Phenol, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenem Rundkolben befand, 1 bis 1½ Mol Säurechlorid zufließen ließ. Beim Erhitzen dieses Gemisches mit kleiner Flamme trat lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Nach Aufhören der Reaktion ließ man bei abgestelltem Kühler, falls es sich um einen Acetylester handelte, den Ueberschuß an Acetylchlorid entweichen. Die Ester wurden dann aus einem Destillierkolben, manchmal im Vakuum, rektifiziert. Sie waren meistens sofort rein. Die Ausbeuten wechselten zwischen 85% und 95% der Theorie.

B. Friessche Verschiebung [6]).

1. Verschiebung in Orthostellung.

Man gab zu dem gut gekühlten Ester, der sich in einem Rundkolben aus Jenaer Glas befand, die äquivalente Menge Aluminiumchlorid. Kam die Reaktion zu stark in Gang, so wurde auch das Aluminiumchlorid vorher gekühlt. Dann setzte man den mit einem Steigrohr und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben in ein vorher auf 130°—140° erhitztes Oelbad. Unter Aufschäumen und lebhafter Salzsäureentwicklung begann die Bildung der hinterher meist roten und glasartigen Aluminiumdoppelverbindung. Die Reaktion war dann zu Ende, wenn die Salzsäureentwicklung aufhörte und eine herausgenommene Probe alkalilöslich war.

[6]) B. 41, 4273 (1908).

Die Zeitdauer der Reaktion war verschieden. Manchmal genügte eine halbe Stunde; in schwierigeren Fällen wurde bis zu 5 Stunden erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde in fast allen Fällen im Kolben zersetzt. Man gab unter vorsichtiger Kühlung zu der glasartigen Masse Eis und konz. Salzsäure, wobei darauf zu achten war, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde. Nach der Zersetzung trennte man die Orthoprodukte von den Paraderivaten durch Destillation mit Wasserdampf.

Die Orthoketone waren meistens nach einmaliger Vakuumdestillation rein. Alle Orthoketone gaben in alkoholischer Lösung eine charakteristische blaue bis blauviolette Farbreaktion mit Eisenchlorid. In Alkali waren sie mit gelber Farbe löslich. Manchmal bildeten sie schwer lösliche Alkalisalze.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation ließ sich nebenher entstandenes nicht flüchtiges Paraketon isolieren, das dann durch Kristallisation gereinigt werden konnte, falls nicht allzu starke Verharzung eingetreten war.

2. Verschiebung in Parastellung.

Wollte man gute Ausbeute an Paraketonen erzielen, so ließ man das Gemisch von Ester und Aluminiumchlorid an einem kühlen Ort, mit Steigrohr und Chlorcaliumrohr versehen, über Nacht stehen und erhitzte am anderen Morgen im Oelbad innerhalb von zwei Stunden auf 100°—110°. Das Gemisch ließ man noch eine Stunde bei dieser Temperatur backen. Die Aufarbeitung erfolgte genau so wie bei den anderen Versuchen. Im speziellen Teil wird die Arbeitsweise als Friessche Verschiebung unter „milden Bedingungen" bezeichnet werden. Die Ausbeuten waren bei beiden Methoden gut.

C. Reduktion nach Clemmensen[7]).

Zur Reduktion der Ketone übergoß man die fünffache Gewichtsmenge Zink, die sich in einem geräumigen Jenaer Rundkolben befand, mit 5%iger Sublimatlösung und ließ das Gemisch drei Stunden lang stehen.

[7]) B. 46, 1837 (1913).

Die überstehende Flüssigkeit wurde dann abgegossen und die 20fache Menge Salzsäure 1:1 zugegeben. Der Kolben wurde auf einen Babo-Trichter unter Rückflußkühlung mit heftiger Flamme erhitzt, so daß der Kolbeninhalt durch die Wasserstoffentwicklung heftig durcheinander gewirbelt wurde.

Die verbrauchte Salzsäure wurde des öfteren durch Nachgießen mit konzentrierter Säure ersetzt. Das Ende der Reaktion war meistens daran zu erkennen, daß sich das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel nicht weiter aufhellte. Die Reaktionsdauer betrug in den meisten Fällen 8 bis 16 Stunden, bei manchen Produkten auch 24 Stunden oder noch länger.

D. Allylierung und Benzylierung nach Claisen[8]).

Die Einführung der Allyl- und der Benzylgruppe in den Kern in ortho-Stellung wurde ausgeführt nach der vereinfachten Vorschrift von C l a i s e n.

Man läßt das Benzylchlorid zu einer Mischung von Natriumdraht und Phenol, das in der zwei- bis dreifachen Menge Toluol gelöst ist, zufließen. Die Reaktion setzt von selbst ein und braucht nur später durch Eintauchen in heißes Wasser unterstützt zu werden. Nach dem Verschwinden des Natriums wird noch etwas unter Rückfluß auf dem Oelbad beim Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgte auch nach der von C l a i s e n beschriebenen Methode. Man versetzte nach Aufhören der Reaktion mit Wasser. Im Scheidetrichter trennte man von der Toluolschicht und verjagte in einem Kolben das Toluol, zuletzt im Vakuum. Der im Kolben verbleibende Rückstand wurde mit C l a i s e n scher Lauge übergossen und mehrere Male mit Petroläther ausgezogen.

Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde angesäuert und das ausgefallene Oel in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers im Vakuum destilliert. Die Phenole waren sofort rein.

E. Phenylurethane.

Die Phenylurethane bildeten sich leicht, wenn man zu der absolut ätherischen Lösung des Phenols 1 bis 1¼ Mol Phenylisocyanat zugab. Die Reaktion setzte sofort ein beim Zugeben

[8]) A. 442, 235, 239 (1925).

eines Körnchens Natrium. Erwärmte man unter Rückfluß auf dem Wasserbad, so schied sich das in Aether schwer lösliche Urethan ab. Einige Male mußte man vorher den Aether abdunsten.

F. p-Nitrophenylhydrazone[9]).

Man löste einen kleinen Ueberschuß von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in Alkohol und Wasser und gab die konzentrierte Lösung zu dem in Alkohol befindlichen Keton. Die p-Nitro-phenylhydrazone kristallisierten meistens bei einigem Stehen aus und wurden aus Alkohol umkristallisiert.

G. Oxime.

Die Oxime wurden nach dem Auwersschen Verfahren dargestellt[10]). Man löst das Keton in etwas Alkohol und gab eine konzentrierte wässrige Lösung von 1¼ bis 2½ Mol an Hydroxylaminchlorid und 4 bis 6 Mol Aetznatron zusammen und ließ einige Tage möglichst bei etwas erhöhter Temperatur stehen. Zeigte sich bei den in einigen Abständen durch Neutralisieren mit Essigsäure erhaltenen Proben keine Schmelzpunktsdifferenz mehr, dann wurde die gesamte angesetzte Menge aufgearbeitet.

Man neutralisierte mit Essigsäure und filtrierte das kristallisierte Oxim ab. Fiel das Oxim ölig aus, so neutralisierte man erst nach 4- bis 6-tägigem Stehen und suchte durch Verreiben mit einem geeigneten Lösungsmittel doch noch ein kristallisiertes Produkt zu erzielen.

---

[9]) Bamberger, B. 32, 1806 (1899); A. 418, 96 (1919).

[10]) B. 22, 606 (1899).

Vorbemerkung zum Speziellen Teil.

Bei den Verschiebungen nach Fries der Acetate von den homologen Mesitolen tritt immer Verharzung ein, auf die schon im theoretischen Teil hingewiesen wurde. Manchmal war sie so groß, daß sie beinahe die Reaktionsprodukte der Verschiebung verdeckte. Da sie im Verlauf der Reaktionen immer wieder eintrat, wurde die Verharzung als selbstverständlich eintretende Reaktion bei der Besprechung der Reaktionsprodukte aus diesen Verschiebungen im speziellen Teil meistens nicht erwähnt; sie ist aber immer anzunehmen. Die Ausbeuten sind immer in Gramm angegeben, die Umrechnung auf die Prozentzahlen zum Vergleich der Reaktionsprodukte ist aus den Tabellen des theoretischen Teils zu entnehmen.

Von den verwendeten Lösungsmitteln hatte das Ligroin einen Kochpunkt von 70°—90°, der Petroläther einen Kochpunkt von 30°—50° und das Schwerbenzin einen solchen von 120°—150°. Die Fraktionen wurden, um Wiederholung zu vermeiden, nicht angegeben.

Wie schon erwähnt, sind Methylgruppen durch Striche und Aethylgruppen durch Kreuze in den Formelbildern angedeutet. Die übrigen Alkylgruppen wurden voll ausgeschrieben.

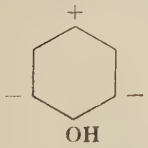
Spezieller Teil.

A. 2,6-Dimethyl-4-aethyl-phenol[11]).

Man verwandelte vic.m-Xylenol in seinen Essigester. Der Ester, ein farbloses Oel, siedete, wie W. M a u ß angab, bei 214° —216°.

2,6-Dimethyl-4-aceto-phenol.

10 g des Esters wurden unter milden Bedingungen nach F r i e s behandelt. Die Reaktion war nach 4 Std. beendet. Zur Reinigung wurde mit Wasserdampf durchgeblasen. Das Hauptprodukt blieb fest im Kolben zurück und konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Flache, weiße Täfelchen. F.P. 150°—151,5° (W. M a u ß). Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Schwer lösliches Alkalisalz. Ausbeute: 7 g.



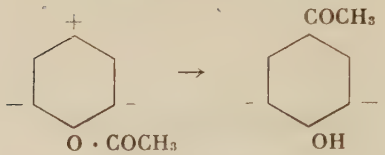
2,6-Dimethyl-4-äthyl-phenol.

Nach der Reduktion des Oxyketons erhielt man 4 g des Phenols vom K.P. 228°—230°. Umkristallisiert aus Petroläther. Feine, weiße Nadeln vom F.P. 36°—37°. In Alkali ohne Farbe löslich. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (W. M a u ß).

Das Acetat dieses Phenols ist ein farbloses Oel vom K.P. 245°—247° (W. M a u ß).

[11]) A. 460, 240 (1928).

Friessche Verschiebung.



3 g Ester wurden nach Fries behandelt. Nach der Verschiebung, die 4 Stunden dauerte, nahm man in Claisen scher Lauge auf und schüttelte mit Petroläther aus. Im Petroläther war 0,2 g Ausgangsmaterial gelöst. Aus der Claisen schen Lauge erhielt man durch Ansäuern einen Rückstand, der mit Wasserdampf behandelt wurde. Im Kolben blieb p-Aceto-vic.-m-xylenol (1 g) zurück, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Mit dem Wasserdampf verflüchtigte sich 1 g p-Aethyl-vic.-m-xylenol vom K.P.$_{15}$105°—120°. Der Mischschmelzpunkt gab keine Depression; außerdem erhielt man 0.1 g eines verunreinigten o-Keton vom K.P.$_{15}$120°—130°, das blaue Farbreaktion mit Eisenchlorid gab und in Alkali mit gelber Farbe löslich war.

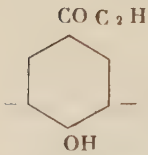
W. Mauß hatte dieses o-Oxyketon als 2-Aceto-4,6-dimethyl-5-äthyl-phenol identifiziert.

B. 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol.

Aus 24 g vic.-m-Xylenol erhielt man durch Erhitzen mit 20 g Propionylchlorid 28 g Ester. Er ist ein leicht rosafarbenes Oel vom K.P. 230°—234°.

0,1007 g Sbst.: 0,2734 g CO_2; 0,0719 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,2; H 7,9. Gef.: C 74,1; H 8,0.



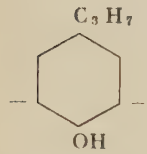
2,6-Dimethyl-4-propio-phenol.

27 g Ester wurden unter milden Bedingungen nach Fries verschoben. Nach dem Zersetzen war das Produkt so rein, daß man nur mit heißem Wasser wusch, trocknete und nochmals mit Petroläther durchsaugte. Umkristallisiert wurde aus Xylol. Ausbeute 16 g. Weiße derbe Kristalle vom F.P. 106°—107°. Lös-

lich in organischen Medien. Löslich in Natronlauge. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Sublimierbar.

0,1039 g Sbst.: 0,2822 g CO_2; 0,0742 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,2; H 7,9. Gef.: C 74,0; H 7,9.



2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol.

Aus 15 g Oxyketon erhielt man durch Reduktion nach Clemmensen 7 g Phenol vom K.P.$_{20}$130°—138°. Das Phenol wurde sofort fest und kristallisierte aus Petroläther in fächerförmigen, weißen Kristallen vom F.P. 33°—34°. Löslich in organischen Medien. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. In Alkali ohne Farbe löslich.

0,1091 g Sbst.: 0,3230 g CO_2; 0,0984 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$. Ber.: C 80,5; H 9,8. Gef.: C 80,7; H 10,1.

Das Acetat dieses Phenols ist farblos. Das Oel siedet von 252°—260°. Ausbeute 6,5 g.

0,1482 g Sbst.: 0,4116 g CO_2; 0,1201 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,8; H 9,1.

Friessche Verschiebung.

6 g Ester wurden nach Fries verschoben. Das Ausschütteln mit Petroläther des in der Claisenschen Lauge aufgenommenen Produktes ergab 0,5 g des unverseiften Esters zurück. Nach dem Ansäuern der Lauge wurde mit Wasserdampf durchgeblasen.

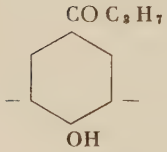
Aus dem Rückstand konnte man 1,5 g p-Aceto-vic.-m-xylenol isolieren, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Die übergangenen Phenole ließen sich durch Vakuumdestillation in 2 g 2,6-Dimethyl-4-propyl-phenol vom K.P.$_{16}$120°—135° (Mischschmelzpunkt) und 0,2 g eines durch p-Propyl-vic.-

m-xylenols verunreinigten o-Ketons, das bei 16 mm von 135°—145° siedete, trennen. Das o-Oxyketon ließ sich durch blaue Farbreaktion mit Eisenchlorid nachweisen und löste sich in Alkali mit gelber Farbe. Zur Identifizierung reichte die aufgefundene Menge nicht aus.

C. 2,6-Dimethyl-4-butyl-phenol.

Durch Erhitzen von 30 g vic.-m-Xylenol und 27 g Butyrylchlorid erhielt man 29 g Ester. Leicht gelbliches Oel. K.P. 248°—250°.

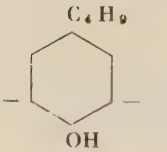
0,1142 g Sbst.: 0,3148 g CO_2; 0,0821 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,2; H 8,1.



2,6-Dimethyl-4-butyro-phenol.

27 g Ester wurden nach Fries unter milden Bedingungen verbacken. Das durch Zersetzung erhaltene Produkt wusch man mit heißem Wasser. Nach dem Trocknen saugte man nochmals mit Petroläther durch. Aus Schwerbenzin weiße derbe Kristalle vom F.P. 126°—127°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. In Alkali löslich. Ausbeute: 18 g.

0,1194 g Sbst.: 0,3276 g CO_2; 0,0883 g H_2O.
$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 74,8; H 8,3.



2,6-Dimethyl-4-butyl-phenol.

Man reduzierte 18 g des Oxyketons nach Clemmensen. Dauer: 15 Stunden. Die Ausbeute betrug 8 g Phenol vom $K.P._{20}$ 138°—146°. Das Phenol erstarrte in einer Kältemischung und kristallisierte aus Petroläther in weißen, fächerförmigen Kristallaggregaten vom F.P. 32°—32,5°. Löslich in allen organischen

Medien. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. In Alkali ohne Farbe löslich.

0,1025 g Sbst.: 0,3050 CO_2; 0,0964 H_2O.

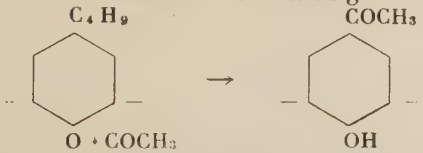
$C_{12}H_{18}O$. Ber.: C 80,9; H 10,2. Gef.: C 81,1; H 10,5.

Das Acetat dieses Phenols ist ein farbloses Oel vom K.P. 268°—276°. Ausbeute: 6 g.

0,1400 g Sbst.: 0,3927 g CO_2; 0,1165 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$. Ber.: C 76,3; H 9,2. Gef.: C 76,5; H 9,3.

Friessche Verschiebung.



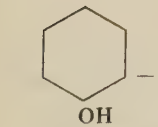
5 g Ester wurden nach Fries 3 Stunden verbacken. Man nahm das zersetzte Produkt in Claisenscher Lauge auf und schüttelte mit Petroläther aus. Aus dem Petroläther ließen sich 1.5 g Ester zurückgewinnen. Im Kolben fand sich nach dem Durchblasen der angesäuerten Lauge mit Wasserdampf 1 g p-Aceto-vic.-m-xylenol. Das übergegangene Phenol (1,2 g) ließ sich als 2,6-Dimethyl-4-Butylphenol, $K.P._{16}120°$—160°, durch Mischschmelzpunkt identifizieren, das durch eine geringe Menge eines o-Ketons vom $K.P._{16}160°$—178° verunreinigt war. Die 0.2 g o-Keton betragende Fraktion löste sich in Alkali mit gelber Farbe und zeigte mit Eisenchlorid blaue Farbreaktion. Die Konstitution dieses o-Ketons ließ sich nicht aufklären.

D. 2,6-Dimethyl-4-heptyl-phenol.

Aus 31 g vic.-m-Xylenol und 34 g Heptoylchlorid erhielt man durch Erhitzen 46 g Ester. Farbloses Oel vom $K.P._{12}162°$—164°.

0,1264 g Sbst.: 0,3570 g CO_2. 0,1058 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber.: C 76,9; H 9,5. Gef.: C 77,0; H 9,4.



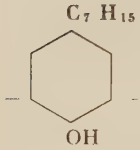
2,6-Dimethyl-4-heptoyl-phenol.

Durch Verschiebung unter milden Bedingungen erhielt man aus 46 g Ester 30 g p-Oxyketon. Aufgearbeitet wurde durch

Zersetzen, Aufnehmen in Aether und Vakuumdestillation K.P.$_{12}$ 220°—230°. Leicht gelbliche Kristalle aus Ligroin. F.P. 91°—93°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Löslich in Alkali.

0,1012 g Sbst.: 0,2860 g CO_2. 0,0869 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber.: C 76,9; H 9,5. Gef.: C 77,1; H 9,7.



2,6-Dimethyl-4-heptyl-phenol.

Man reduzierte 30 g des Oxyketons nach Clemmensen 32 Stunden lang und erhielt 15 g Phenol. Das Phenol destillierte im Vakuum unter 12 mm Druck bei 170°—185°. Umkristallisiert aus Petroläther in feinen weißen Nadeln. F.P. 48°—49°. Löslich in organischen Medien. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Löslich in Alkali.

0,1198 g Sbst.: 0,3593 g CO_2. 0,1189 g H_2O.

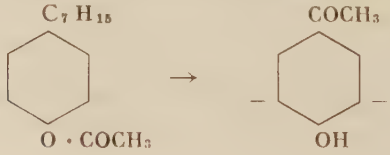
$C_{15}H_{24}O$. Ber.: C 81,7; H 11,0. Gef.: 81,8; H 11,1.

Durch Acetylieren erhielt man aus 12 g Phenol 11 g Acetat. Nach der Vakuumdestillation kristallisierte man aus Petroläther um. Feine, weiße Kristalle. F.P. 35,5°—37°. K.P.$_{14}$180°—190°.

0,1036 g Sbst.: 0,2967 g CO_2. 0,0943 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2$. Ber.: C 77,8; H 10,0. Gef.: C 78,1; H 10,2.

Friessche Verschiebung.



10 g Ester wurden 4 Stunden nach Fries verbacken. Es wurde zersetzt und in Claisenscher Lauge aufgenommen. Der zum Waschen der Lauge benutzte Petroläther enthielt keinen Rückstand. Das durch Ansäuern aus der Lauge ausgefallene Oel erstarrte. Bei der Vakuumdestillation erhielt man 4 g einer

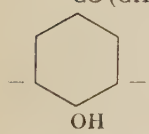
Fraktion vom K.P. 180°—190°, die beim Auflösen in Petroläther 0,7 g Rückstand vom F.P. 145°—150° hinterließ. Dieses Produkt wurde durch Mischschmelzpunkt als 2,6-Dimethyl-4-aceto-phenol sichergestellt. Die Petrolätherlösung enthielt nur noch reines 2,6-Dimethyl-4-heptyl-phenol, dessen Idendität durch Mischschmelzpunkt bewiesen wurde. Die zweite, in rohem Zustande 1 g betragende Fraktion vom $K.P._{16}200°$—220° zeigte tiefgrüne Farbreaktion mit Eisenchlorid und gab ein schwer lösliches grüngelbes Alkalisalz. Das angesetzte p-Nitrophenylhydrazon ließ sich nicht reinigen.

E. 2,6-Dimethyl-4-dodecyl-phenol.

Man erhielt durch Erhitzen aus 24 g vic.-m-ylenol und 46 g Laurylchlorid 46 g Ester. $K.P._{12}216°$—218°. Der Ester erstarrte und wurde aus Petroläther in feinen, weißen Kristallen erhalten. F.P. 28°—29°.

0,1576 g Sbst.: 0,4568 g CO_2. 0,1470 g H_2O.

$C_{20}H_{32}O_2$. Ber.: C 78,8; H 10,6. Gef.: C 79,1; H 10,4.



2,6-Dimethyl-4-lauryl phenol.

Aus 45 g Ester erhielt man durch Friessche Verschiebung unter milden Bedingungen 30 g p-Oxyketon. Man arbeitete über Claisensche Lauge auf und destillierte nach dem Ansäuern das ausgefallene Oel im Vakuum. Es erstarrte und wurde aus Petroläther in feinen, weißen Kristallen erhalten. Löslich in organischen Lösungsmitteln, keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Löslich in Alkali. $K.P._{12}260°$—270°. F.P. 51°—53°.

0,1144 g Sbst.: 0,3321 g CO_2. 0,1096 g H_2O.

$C_{20}H_{32}O_2$. Ber.: C 78,9; H 10,6. Gef.: C 79,2; H 10,7.

2,6-Dimethyl-4-dodecyl-phenol.

Reduziert wurde nach Clemmensen, Dauer 32 Stunden. Durch Vakuumdestillation ließ sich ein festes Produkt vom

K.P. 210°—225° unter 12 mm Druck gewinnen, das aus Petroläther in feinen weißen Kristallen vom F.P. 64°—65,5° kristallisierte. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Ausbeute aus 30 g Oxyketon: 13 g reines Phenol.

0,1038 g Sbst.: 0,3153 g CO_2; 0,1114 g H_2O.

$C_{20}H_{34}O$. Ber.: C 82,7; H 11,8. Gef.: C 82,8; H 12,0.

Durch Acetylierung erhielt man aus 10 g Phenol 10 g Acetat. Im Vakuum destillierte der Ester unter 12 mm Druck bei 160°—170°. Aus Petroläther feine, weiße Kristalle. F.P. 56°—57,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

0,1198 g Sbst.: 0,3497 g CO_2; 0,1172 g H_2O.

$C_{22}H_{36}O_2$. Ber.: C 79,5; H 10,9. Gef.: C 79,6; H 10,9.

Friessche Verschiebung.

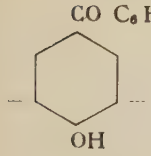
8 g Acetat wurden 4 Stunden nach Fries verschoben. Man arbeitete nach dem Zersetzen mit Claisenscher Lauge auf. Aus dem zum Waschen der Lauge benutzten Petroläther ließ sich 1 g Ester zurückgewinnen. Das durch Ansäuern aus der Lauge erhaltene Oel destillierte man im Vakuum. Die Fraktion vom K.P.$_{12}$210°—230° enthielt 1,5 g p-Aceto-vic-m-xylenol, das nach dem Aufnehmen der ganzen Fraktion im Petroläther zurückblieb und durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Aus dem Petroläther ließen sich 3,5 g reines 2,6-Dimethyl-4-dodecyl-phenol zurückgewinnen. An o-Keton war nichts nachzuweisen.

F. 2,6-Dimethyl-4-benzyl-phenol.

32 g Benzoat des vic.-m Xylenols erhielt man durch Erhitzen von 25 g vic. Xylenol und 32 g Benzoylchlorid. Nach dem Destillieren gewann man ein festes Produkt, das aus Petroläther

in weißen, derben Kristallen herauskam. F.P. 40,5°—41°, K.P. 310°—320°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

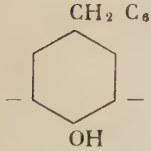
0,1212 g Sbst.: 0,3552 g CO_2; 0,065 g H_2O.
$C_{15}H_{14}O_2$. Ber.: C 79,6; H 6,2. Gef.: C 79,9; H 6,0.



2,6-Dimethyl-4-benzoyl-phenol.

Man verschob 30 g Benzoat unter milden Bedingungen nach Fries und erhielt 14 g p-Oxyketon. Nach dem Zersetzen wusch man mit heißem Wasser, trocknete und saugte mit Petroläther durch. Umkristallisiert aus Schwerbenzin. Weiße, derbe Kristalle. F.P. 141°—142,5°. Löslich in Alkali mit gelblicher Farbe. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

0,1064 g Sbst.: 0,3095 g CO_2; 0,0560 g H_2O.
$C_{15}H_{14}O_2$. Ber.: C 79,6; H 6,2. Gef.: C 79,3; H 5,9.



2,6-Dimethyl-4-benzyl-phenol.

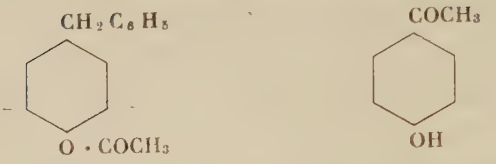
Aus 13 g Oxyketon erhielt man durch Reduktion 3,5 g Phenol. Das Phenol ließ sich im Vakuum destillieren. Das Destillat wurde fest und ließ sich nach dem Abpressen auf Ton aus Petroläther umkristallisieren. Weiße, fächerförmige Kristalle. F.P. 66°—67°. K.P.$_{20}$ 195°—200°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Sehr schwer löslich in Alkali.

0,1640 g Sbst.: 0,5094 g CO_2; 0,1075 g H_2O.
$C_{15}H_{16}O$. Ber.: C 84,9; H 7,6. Gef.: C 84,7; H 7,4.

Aus 3 g Phenol erhielt man durch Acetylieren 3,5 g Acetat. Der Ester war ein farbloses Oel vom K.P. 324°—326°.

0,1466 g Sbst.: 0,4330 g CO_2; 0,0910 g H_2O.
$C_{17}H_{18}O_2$. Ber.: C 80,3; H 7,1. Gef.: C 80,5; H 7,0.

Friessche Verschiebung.



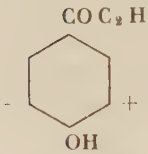
3 g Ester wurden nach Fries 3 Stunden verbacken. Man arbeitete nach dem Zersetzen mit Claisenscher Lauge auf und wusch sie mit Petroläther, aus dem beim Abdunsten nur eine Spur unverseiften Esters herauskam. Nach dem Durchblasen der angesäuerten Lauge mit Wasserdampf ließ sich im Wasserdampfkolben 1,7 g p-Aceto-vic.-m-xylenol finden, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Bei der Aufarbeitung der mit Wasserdampf übergegangenen Anteile fand sich nur eine Spur 2,6-Dimethyl-4-benzyl-phenol. o-Keton war keines gebildet worden. Aus dem Harz des Zersetzungsproduktes ließ sich, trotzdem man 4 bis 5 mal ausgeäthert hatte, durch Auskochen mit 2%iger Natronlauge noch 0,3 g p-Aceto-vic.-m-xylenol gewinnen.

G. 2-Methyl-6-aethyl-4-propyl-phenol.

Aus 22 g 2-Methyl-6-äthylphenol und 20 g Propionylchlorid erhielt man 23 g Ester. Der Ester, ein farbloses Oel, hatte einen K.P. 244°—246°.

0,1064 g Sbst.: 0,2866 g CO_2; 0,0756 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 74,7; H 8,1.

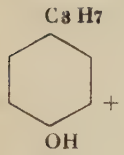


2-Methyl-6-äthyl-4-propio-phenol.

Man verschob 22 g Ester unter milden Bedingungen nach Fries und erhielt 16 g p-Oxyketon. Das Produkt wurde nach dem Zersetzen mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Petroläther durchgesaugt. Umkristallisiert aus Ligroin; feine, weiße Kristalle vom F.P. 101°—102°. Löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Schwerbenzin. Schwer löslich in Petroläther. Löslich in Natronlauge. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

0,0844 g Sbst.: 0,2316 g CO_2; 0,0610 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 74,8; H 8,1.



2-Methyl-6-äthyl-4-propyl-phenol.

Man reduzierte 15 g p-Keton nach C l e m m e n s e n. Dauer: 15 Stunden. Ausbeute: 4 g Phenol. K.P.$_{15}$130°—133°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Löslich in Alkali. Farbloses Oel.

0,1224 g Sbst.: 0,3628 g CO_2; 0,1082 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$. Ber.: C 80,8; H 10,2. Gef.: C 80,8; H 9,9.

Das Phenylurethan bildet sich leicht; umkristallisiert aus Alkohol, nadelartige, weiße Kristalle. F.P. 140,5°—141,5°.

0,1566 g Sbst.: 6,5 ccm N (17° 754 mm).

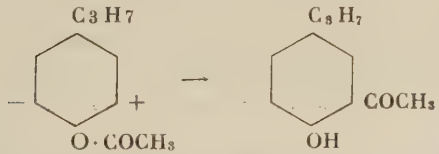
$C_{19}H_{23}O_2$ N. Ber.: N 4,7; Gef.: N 4,8.

Man erhielt aus 3,5 g Phenol durch Acetylieren 3,5 g Acetat. Farbloses Oel vom K.P. 264°—266°.

0,1210 g Sbst.: 0,3369 g CO_2; 0,0984 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$. Ber.: C 76,3; H 9,2. Gef.: C 76,5; H 9,1.

Friessche Verschiebung.



Man behandelte 3 g Ester nach F r i e s. Dauer: 3 Stunden. Es wurde zersetzt, in C l a i s e n scher Lauge aufgenommen und mit Petroläther gewaschen. Aus dem Petroläther ließ sich 1,5 g unverseifter Ester isolieren. Durch die angesäuerte Lauge schickte man Wasserdampf. Im Kolben fand sich ein p-Oxyketon vom F.P. 87°—99° in geringer Menge; das übergegangene Oel ließ sich durch Vakuumdestillation in eine Fraktion vom K.P.$_{15}$130°—150° (1 g), die sich als 2-Methyl-6-äthyl-4-propyl-phenol herausstellte und eine Fraktion 0,2 g vom K.P.$_{15}$155°—170°zerlegen. Die letzte Fraktion gab mit Eisenchlorid tiefblaue Farbreaktion und bildete ein schwer lösliches Alkalisalz. Das daraus gewonnene p-Nitrophenylhydrazon hatte einen F.P. 135°—150°. Auf Grund des

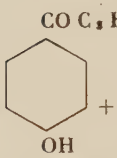
Schmelzpunktes dieses p-Nitrophenylhydrazons und nach dem Ausfall des analogen folgenden Versuchs konnte man annehmen, daß das Aethyl in der o-Stellung vollkommen abgespaltet worden war.

H. 2-Methyl-6-äthyl-4-butyl-phenol.

Aus 30 g 2-Methyl-6-äthyl-phenol und 30 g Butyrylchlorid erhielt man 41 g Ester. Farbloses Oel, vom K.P. 258°—266°.

0,1697 g Sbst.: 0,4723 g CO_2; 0,1344 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,9; H 8,9.

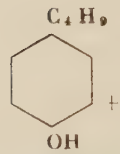


2-Methyl-6-äthyl-4-butyro-phenol.

Man behandelte 40 g Ester unter milden Bedingungen nach Fries und erhielt 30 g Rohprodukt an p-Oxyketon. Zur Reinigung wurde nach dem Zersetzen mit Wasserdampf durchgeblasen. Das p-Oxyketon erstarrte im Kolben und wurde auf Ton abgepreßt. Umkristallisiert aus einer Mischung von Aceton und Petroläther. Weiße, würflige Kristalle vom F.P. 87°—88°. Löslich in Benzol, Alkohol, Xylol, Schwerbenzin, Aceton; schwer löslich in Petroläther. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Löslich in Alkali. Ausbeute an reinem Produkt: 21 g.

0,1102 g Sbst.: 0,3050 g CO_2; 0,0866 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,5; H 8,8.



2-Methyl-6-äthyl-4-butyl-phenol.

Man reduzierte 20 g p-Oxyketon nach Clemmensen und erhielt 9 g Phenol. Dauer: 15 Stunden. Leicht gelbliches Oel. Löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. $K.P._{12}$ 140°—144°.

0,1238 g Sbst.: 0,3684 g CO_2; 0,1122 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$. Ber.: C 81,2; H 10,5. Gef.: C 81,2; H 10,2.

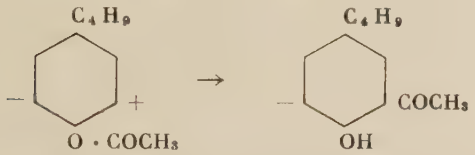
Das Phenylurethan bildet sich leicht. Umkristallisiert aus Alkohol. Feine, weiße Kristalle. F.P. 117°—119°.

0,0522 g Sbst.: 2,1 ccm N (17° 749 mm).
$C_{19}H_{26}O_2$ N. Ber.: N 4,5. Gef.: N 4,6.

Aus 8,5 g Phenol erhielt man 9 g Acetat vom K.P. 270°—280°. Farbloses Oel.

0,1322 g Sbst.: 0,3739 g CO_2; 0,1136 g H_2O.
$C_{15}H_{22}O_2$. Ber.: C 76,9; H 9,5 Gef.: C 77,1; H 9,6.

Friessche Verschiebung.

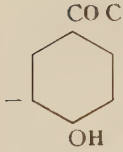


Man behandelte nach Fries 4 Stunden. Das Produkt wurde zersetzt und in Claisenscher Lauge aufgenommen. In dem zum Waschen der Lauge benutzten Petroläther fanden sich 2,5 g unverseifter Ester. Nach dem Ansäuern behandelte man mit Wasserdampf. Im Kolben war kein p-Oxyketon zu finden. Die übergegangenen Anteile trennte man durch Vakuumdestillation in eine Fraktion vom K.P.$_{12}$130°—144° (2,5 g) und eine Fraktion vom K.P.$_{12}$150°—160° (0,5 g). Beide Fraktionen zeigten tiefblaue Farbreaktion mit Eisenchlorid und lösten sich in Alkali mit gelber Farbe. Von der ersten Fraktion setzte man 1,3 g mit p-Nitrophenylhydrazin an. Das gebildete Hydrazon 0,5 g wurde abgenutscht und das Filtrat mit Wasserdampf behandelt. Vom übergegangenen Oel, das einen K.P.$_{12}$130°—144° hatte, setzte man das Phenylurethan an. F.P. 114°—119°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Phenylurethan des 2-Methyl-6-äthyl-4-butyl-phenol zeigte keine Depression. Die p-Nitrophenylhydrazone aus beiden Fraktionen hatten einen Fließpunkt von 160°—164°. Der Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrophenylhydrazonen vom 2-Methyl-4-butyl-6-aceto-phenol zeigte keine Depression.

I. Aufbau vom 2-Methyl-4-butyl-6-aceto-phenol.

Aus 35 g o-Kresol und 35 g Buttersäurechlorid erhielt man 50 g Ester. K.P. 237°—240°. Farbloses Oel.

0,1486 g Sbst.: 0,4040 g CO_2; 0,1076 g H_2O.
$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,1; H 7,9. Gef.: C 74,1; H 8,1.

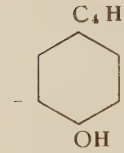


2-Methyl-4-butyro-phenol.

Die erhaltenen 49 g Ester wurden unter milden Bedingungen nach Fries verschoben. Das nebenher entstandene o-Oxyketon wurde nach dem Zersetzen mit Wasserdampf übergetrieben. Das p-Oxyketon nahm man in Aether auf und destillierte es im Vakuum im Sichelkolben. K.P.$_{20}$220°—240°. Nach dem Erkalten kristallisierte man es aus verdünntem Alkohol um. F.P. 129°—130°. Löslich in Benzol, Aether, Xylol, Schwerbenzin. Schwer löslich in Petroläther. Weiße derbe Kristalle. Löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Ausbeute: 23 g Keton.

0,1526 g Sbst.: 0,4130 g CO_2; 0,1116 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.: C 74,1; H 7,9. Gef.: C 73,8; H 8,1.



2-Methyl-4-butyl-phenol.

Durch Reduktion nach Clemmensen erhielt man aus 23 g Keton 12 g Phenol vom K.P.$_{12}$127°—130°. Farbloses Oel. Löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid grüne Farbenreaktion.

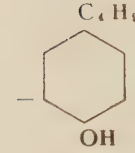
0,1690 g Sbst.: 0,4974 g CO_2; 0,1472 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$. Ber.: C 80,4; H 9,8. Gef.: C 80,3; H 9,7.

Das Acetat dieses Phenols war ein farbloses Oel vom K.P. 268°—270°. Ausbeute aus 11 g Phenol: 12 g Ester.

0,1316 g Sbst.: 0,3660 g CO_2; 0,1057 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,8; H 8,9.



2-Methyl-4-butyl-6-aceto-phenol.

Durch Verschiebung nach Fries erhielt man aus 11 g Ester 7 g o-Oxyketon vom K.P.$_{12}$152°—154°. Nach dem Zersetzen wurde das Keton durch Wasserdampf übergetrieben und sofort im Va-

kuum destilliert. Farbloses Oel. Schwer lösliches Natriumsalz. Mit Eisenchlorid tiefblaue Farbreaktion.

0,1368 g Sbst.: 0,3808 g CO_2; 0,1110 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber.: C 75,7; H 8,8. Gef.: C 75,9; H 9,1.

Das p-Nitrophenylhydrazon kristallisiert aus Alkohol in feinen, roten Nädelchen. F.P. 168°—170°.

0,0568 g Sbst.: 6,2 ccm N (17° 749 mm).

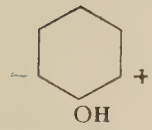
$C_{19}H_{23}O_3N_3$. Ber.: N 12,3. Gef.: N 12,4.

K. 2-Methyl-6-äthyl-4-heptyl-phenol.

24 g 2-Methyl-6-äthyl-phenol und 26 g Heptoylchlorid ergaben 32 g Ester vom K.P.$_{12}$172°—174°. Farbloses Oel.

0,1092 g Sbst.: 0,3087 g CO_2; 0,0990 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$. Ber.: C 77,3; H 9,8. Gef.: C 77,1; H 10, 1.

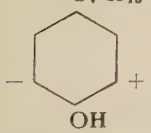


2-Methyl-6-äthyl-4-heptoyl-phenol.

30 g p-Oxyketon wurden unter milden Bedingungen nach Fries verschoben. Nach dem Zersetzen arbeitete man mit Claisenscher Lauge auf und destillierte im Vakuum. K.P.$_{12}$ 230°—240°. Das Destillat erstarrte. Aus Ligroin kristallisierte der Körper in feinen weißen Kristallen. F.P. 56°—58°. Löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther. Ausbeute 21 g.

0,1025 g Sbst.: 0,2902 g CO_2; 0,0900 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$. Ber.: C 77,3; H 9,8. Gef.: C 77,2; H 9,8.



2-Methyl-6-äthyl-4-heptyl-phenol.

Die Reduktion nach Clemmensen ergab aus 20 g Keton 10 g Phenol vom K.P.$_{16}$184°—197°. Nach dem Erstarren des Destillats kristallisierte man aus eisgekühltem Petroläther um. Feine weiße Nadeln. F.P. 26°—28°. Löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Löslich in organischen Medien.

0.1406 g Sbst.: 0,4224 g CO_2; 0,1366 g H_2O.

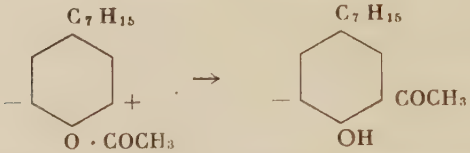
$C_{16}H_{26}O$. Ber.: C 82,0; H 11,2. Gef.: C 81,9; H 10,9.

Aus 8,5 g Phenol erhielt man 8.5 g Acetat. Leicht gelbliches Oel. K.P.$_{16}$184°—194°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

0,0982 g Sbst.: 0,2817 g CO_2; 0,0880 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O_2$. Ber.: C 78,2; H 10,2. Gef.: C 78,2; H 10,0.

Friessche Verschiebung.



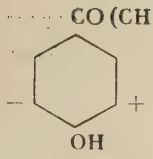
8 g Ester wurden nach Fries verschoben. Nach dem Zersetzen nahm man in Claisenscher Lauge auf. Die Lauge wird mit Petroläther ausgezogen. Im Petroläther war eine geringe Menge des zurückgewonnenen Esters. Nach dem Durchblasen der angesäuerten Lauge mit Wasserdampf ließ sich aus dem Rückstand durch Ausäthern 2,5 g eines Oeles gewinnen. das unter 13 mm Drcuk bei 180°—190° siedete. Es erstarrte in einer Kältemischung und wurde durch Mischschmelzpunkt als 2-Methyl-6-äthyl-4-heptyl-phenol identifiziert. Der übergegangene Anteil 1,5 g destillierte bei 13 mm Druck von 180°—190°. Die Fraktion zeigte mit Eisenchlorid tiefblaue Farbreaktion und löste sich mit gelber Farbe in Alkali. Das p-Nitrophenylhydrazon dieser Fraktion hatte einen F.P. 127°—140°. Die Einheitlichkeit des o-Ketons ist fraglich. Es läßt sich über die Konstitution dieses o-Oxyketons vermutungsweise nur sagen, daß auch hier die Aethylgruppe vollkommen abgespaltet worden war und somit das Phenol von der obigen Formel entstanden war.

L. 2-Methyl-6-äthyl-4-dodecyl-phenol.

Aus 21 g 2-Methyl-6-äthyl-phenol erhielt man durch Erhitzen mit 30 g Laurinsäurechlorid 40 g Ester. Feine weiße Kristalle aus eisgekühltem Petroläther. F.P. 19°—20°. K.P.$_{18}$218° —220°.

0,1302 g Sbst.: 0,377 3 g CO_2; 0,1218 g H_2O.

$C_{21}H_{34}O_2$. Ber.: C 79,2; H 10,8; Gef.: C 79,9; H 10,5.

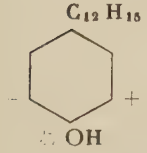


2-Methyl-6-äthyl-4-lauryl-phenol.

40 g Ester verschob man nach Fries unter milden Bedingungen und erhielt 25 g rohes p-Oxyketon. Nach dem Zersetzen destillierte man das p-Oxyketon unter 20 mm Druck im Vakuum bei 220°—250°. Das Oel erstarrte und wurde auf Ton abgepreßt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man 12 g reines Keton. F.P. 46°—47°. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. In Alkali schwer löslich. In organischen Lösungsmitteln löslich.

0,0596 g Sbst.: 0,1724 g CO_2; 0,0572 g H_2O.

$C_{21}H_{34}O_2$. Ber.: C 79,2; H 10,8. Gef.: C 79,0; H 10,7.



2-Methyl-6-äthyl-4-dodecyl-phenol.

12 g Keton wurden nach Clemmensen reduziert und ergaben 3,5 g Phenol vom K.P.$_{12}$220°—240°. Das Destillat erstarrte und wurde aus Petroläthern in feinen weißen Nadeln erhalten. F.P. 52°—53°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer lösliches Alkalisalz. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

0,0966 g Sbst.: 0,2934 g CO_2; 0,1020 g H_2O.

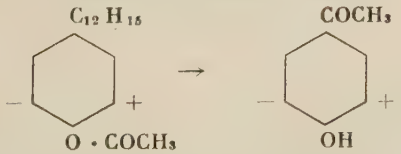
$C_{21}H_{36}O$. Ber.: C 82,9; H 11,9. Gef.: 82,8; H 11,8.

Man erzielte aus 3 g Phenol 3 g Acetat vom K.P.$_{15}$240°—255°. Aus Petroläther feine weiße Kristalle vom F.P. 40°—42°.

0,0929 g Sbst.: 0,2723 g CO_2; 0,0930 g H_2O.

$C_{23}H_{38}O_2$. Ber.: C 79,7; H 11,1. Gef.: C 79,9; H 11,2.

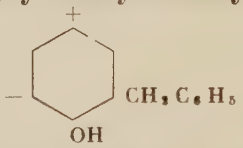
Friessche Verschiebung.



Man behandelte 3 g Acetat nach Fries 3 Stunden lang. Es wurde zersetzt und sofort Wasserdampf durchgelassen. Mit dem

Wasserdampf war nichts übergegangen. Der stark verharzte Kolbenrückstand wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit 2%iger Natronlauge ausgezogen. Man säuerte die Lauge an und destillierte das ausgefallene Oel im Vakuum. Man erhielt eine Fraktion von 0,2 g, die unter 12 mm Druck von 180°—200° siedete. Nach monatelangem Stehen erstarrte sie und wurde auf Ton abgepreßt. Die hinterbliebenen Kristalle hatten einen F.P. von 92°—94°. Der Mischschmelzpunkt mit dem von Mauss hergestellten 2-Methyl-6-äthyl-4-aceto-phenol zeigte keine Depression. Eine zweite, 0,2 g betragende Fraktion hatte einen $K.P._{12}$ 210°—240°. Sie ließ sich als 2-Methyl-6-äthyl-4-dodecyl-phenol durch Mischschmelzpunkt identifizieren.

M. 2-Methyl-4-äthyl-6-benzyl-phenol.



Aus 20 g 2-Methyl-4-äthyl-phenol und 20 g Benzylchlorid erhielt man durch Benzylierung nach Claisen 9 g 2-Methyl-4-äthyl-6-benzyl-phenol. Farbloses Oel. Löslich in Alkali. Keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. $K.P._{12}$ 188°—194°.

0,1605 g Sbst.: 0,4996 g CO_2; 0,1116 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O$. Ber.: C 84,9; H 8,0. Gef.: C 84,9; H 7,8.

Das Phenylurethan dieses Phenols bildet sich nicht leicht; es wurde umkristallisiert aus Alkohol. Feine weiße Kristalle vom F.P. 139°—141°.

0,0864 g Sbst.: 3,15 ccm N (17° 749 mm).

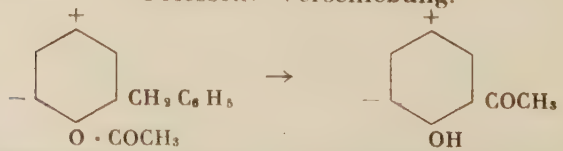
$C_{23}H_{23}O_2N$. Ber.: N 4,1. Gef.: N 4,15.

Am 8 g Phenol wurden 7,5 g Acetat erhalten. Farbloses Oel. $K.P._{12}$ 194°—199°.

0,1904 g Sbst.: 0,5648 g CO_2; 0,1282 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber.: C 80,6; H 7,5. Gef.: C 80,9; H 7,5.

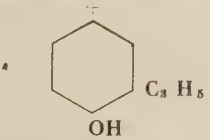
Friessche Verschiebung.



7 g Ester wurde nach Fries behandelt. Dauer: 4 Stun-

den. Es wurde zersetzt und sofort mit Wasserdampf durchgeblasen. Das übergegangene Oel destillierte im Vakuum unter 12 mm Druck bei 120°—136°. Menge: 12,5 g. Es zeigte tiefblaue Farbreaktion. Löslich in Alkali mit gelber Farbe. Das p-Nitrophenylhydrazon dieses o-Oxyketons hatte einen F.P. von 196°—198° und zeigte mit dem p-Nitrophenylhydrazon vom 2-Methyl-4-äthyl-6-aceto-phenol keine Depression. Man zog das zähe Harz im Kolben mehrere Male mit Aether aus und nahm den Aetherrückstand in Claisen scher Lauge auf. In dem zum Waschen der Lauge benutzten Petroläther war ein geringer schmieriger Rückstand, der nicht destilliert werden konnte. Aus der Claisen schen Lauge ließ sich dann durch Vakuumdestillation noch 0,5 g des obig erwähnten reinen o-Oxyketons vom K.P.$_{12}$ 130°—140° gewinnen.

N. 2-Methyl-4-äthyl-6-allyl-phenol.



Aus 33 g 2-Methyl-4-äthyl-phenol und 30 g Allylbromid erhielt man durch Allylierung nach Claisen 12 g reines 2-Methyl-4-äthyl-6-allyl-phenol vom K.P.$_{15}$120°—125°. Farbloses Oel. Löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid grüne Farbreaktion.

0,1380 g Sbst.: 0,4146 g CO_2; 0,1100 g H_2O.

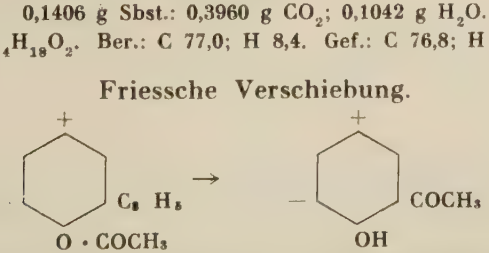
$C_{12}H_{16}O$. Ber.: C 81,8; H 9,2. Gef.: C 81,9; H 8,9.

Aus 5 g dieses Phenols ließen sich 5,5 g Acetat gewinnen. Rosafarbenes Oel. K.P. 250°—260°.

0,1406 g Sbst.: 0,3960 g CO_2; 0,1042 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_2$. Ber.: C 77,0; H 8,4. Gef.: C 76,8; H 8,3.

Friessche Verschiebung.



Man behandelte 5 g Ester 4 Stunden nach Fries. Es wurde zersetzt und Wasserdampf durchgeblasen. Aus dem har-

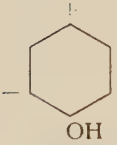
zigen Rückstand im Kolben ließ sich kein Produkt isolieren. Die übergegangenen Anteile wurden mit Claisen scher Lauge aufgearbeitet. In dem zum Waschen benutzten Petroläther waren 0,2 g an unverseiftem Ester zu finden. Aus der Claisen schen Lauge ließ sich ein Oel vom $K.P._{18}130^0$—142^0 durch Ansäuern gewinnen, das tiefblaue Farbe mit Eisenchlorid zeigte und in Alkali mit gelblicher Färbung löslich war. Menge: 3 g. Das p-Nitrophenylhydrazon dieser Fraktion hatte einen F.P. von 196^0—198^0. Der Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrophenylhydrazon vom 2-Methyl-4-äthyl-6-aceto-phenol zeigte keine Depression.

O. 2-Methyl-4-äthyl-6-propyl-phenol.

Aus 25 g 2-Methyl-4-äthyl-phenol und 17 g Propionylchlorid erhielt man 32 g Ester. Farbloses Oel. $K.P._{14}136^0$—138^0.

0,0742 g Sbst.: 0,2039 g CO_2; 0,0552 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75, 0; H 8,4. Gef.: C 74,9; H 8,3.

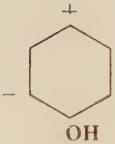


2-Methyl-4-äthyl-6-propyl-phenol.

Man verschob 31 g Ester nach Fries. Dauer 3 Stunden. Es wurde zersetzt und über Claisensche Lauge aufgearbeitet. $K.P._{14}152^0$—154^0 Ausbeute: 22 g o-Oxyketon. Gelbes Oel. In alkoholischem Alkali mit gelber Farbe löslich. Mit Eisenchlorid tiefblaue Farbreaktion.

0,0934 g Sbst.: 0,2574 g CO_2; 0,0700 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber.: C 75,0; H 8,4. Gef.: C 75,2; H 8,4.



2-Methyl-4-äthyl-6-propiophenol.

Die Reduktion nach Clemmensen ergab aus 21 g o-Oxyketon 10 g Phenol. Dauer: 20 Stunden. Hellgelbes Oel. K.P. $_{13}134^0$—138^0. Löslich in Alkali. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

0,1246 g Sbst.: 0,3700 g CO_2, 0,1126 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$. Ber.: C 80,8; H 10,2. Gef.: C 81,0; H 10,1.

Das Phenylurethan bildete sich leicht und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Feine, weiße Kristalle vom F.P. 129°—130°.

0,0736 g Sbst.: 3,1 ccm N (17° 749 mm).

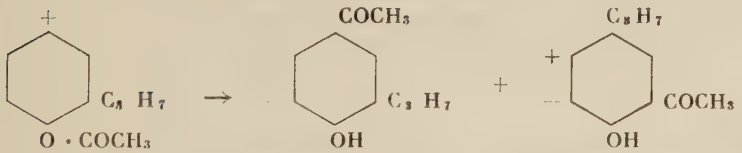
$C_{19}H_{23}O_2N$. Ber.: N 4,7. Gef.: N 4,8.

Das Acetat dieses Phenols ist ein farbloses Oel vom $K.P._{13}$ 142°—146°. 9,5 g Phenol ergaben 10 g Acetat.

0,0881 g Sbst.: 0,2466 g CO_2; 0,0750 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$. Ber.: C 76,3; H 9,2. Gef.: C 76,3; H 9,5.

Friessche Verschiebung.



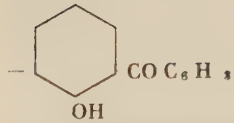
10 g Acetat wurden nach Fries verschoben. Nach dem Zersetzen nahm man in Claisenscher Lauge auf und schüttelte mit Petroläther aus. Im Petroläther fand sich eine geringe Menge unverseiften Esters. Es wurde angesäuert und mit Wasserdampf durchgeblasen. Im Kolben fand man 1 g Kristalle vom F.P. 95°—97°, die die typischen Eigenschaften eines p-Oxyketons besaßen. Die mit dem Wasserdampf übergegangenen Anteile ließen sich in eine Fraktion von $K.P._{13}$ 134°—142° (5 g) zerlegen, deren Phenylurethan mit dem des 2-Methyl-4-äthyl-6-propyl-phenols keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Die 2. Fraktion betrug 1 g und hatte einen Kochpunkt von 142°—150° unter 13 mm Druck. Sie zeigte mit Eisenchlorid tiefblaue Farbreaktion und löste sich in Alkali mit gelber Farbe. Das p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 200°—208°. Ueber die Konstitution des entstandenen Orthooxyketons läßt sich nur vermutungsweise sagen, daß die Propylgruppe im Molekül gewandert war und daß auf Grund der Haftfestigkeit von Aethyl und Propyl, das Propyl das Aethyl an das benachbarte Kohlenstoffatom dirigiert hatte.

P. 2,4-Dimethyl-6-heptyl-phenol.

Man erhielt aus 17 g 2,4-Dimethyl-phenol und 19 g Heptylchlorid 24 g Ester vom $K.P._{16}$ 180°—182°. Farbloses Oel.

0,1128 g Sbst.: 0,3169 g CO_2; 0,0930 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber.: C 76,9; H 9,5. Gef.: C 76,6; H 9,2.

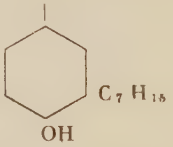


2,4-Dimethyl-6-heptoyl-phenol.

23 g Ester wurden nach Fries verschoben. Es wurde zersetzt. Beim Aufarbeiten mit Claisen scher Lauge fiel das feste Alkalisalz aus. Es wurde abgenutscht, mit Petroläther nachgewaschen und wieder angesäuert. Das ausgefallene Oel hatte einen K.P.$_{16}$186°—190°. Tiefblaue Farbreaktion mit Eisenchlorid. Ausbeute 17 g o-Oxyketon. Leicht gelbliches Oel.

0,0852 g Sbst.: 0,2411 g CO_2; 0,0740 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber.: C 76,9; H 9,5. Gef.: C 77,2; H 9,7.



Man erhielt durch Reduktion nach Clemmensen aus 16 g o-Oxyketon 9 g Phenol.. Dauer: 25 Stunden. Farbloses Oel. Mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Schwerlöslich in Alkali. K.P.$_{16}$172°—178°. Feine weiße Kristalle aus Petroläther. F.P 39°—40°. Löslich in organischen Medien.

0,0990 g Sbst.: 0,2970 g CO_2; 0,0970 g H_2O.

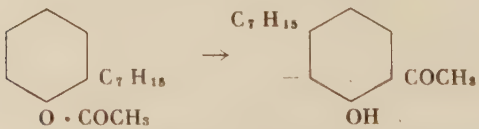
$C_{15}H_{24}O$. Ber.: C 81,7; H 11,0. Gef.: C 81,8; H 11,0.

Aus 8 g Phenol erhielt man 8 g Acetat vom K.P.$_{15}$180°—188°. Farbloses Oel.

0,0613 g Sbst.: 0,1750 g CO_2; 0,0567 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2$. Ber.: C 77,8; H 10,0. Gef.: C 77,9; H 10,3.

Friessche Verschiebung.



Man behandelte 7 g Ester 3 Stunden nach Fries. Es wurde zersetzt und in Claisen scher Lauge aufgenommen. Das Ausziehen der Lauge mit Petroläther ergab 0.5 g unverseiften

Ester. Nach dem Ansäuern wurde mit Wasserdampf durchgeblasen. Im Kolben fand sich 1 g 2,4-Dimethyl-6,heptylphenol. K.P.$_{13}$180°—190° (überhitzt). Identifiziert durch Mischschmelzpunkt. Mit dem Wasserdampf war übergegangen 2 g einer Fraktion vom K.P.$_{13}$113°—170°, die blaue Farbreaktion gab und in Alkali mit gelber Farbe hineinging. Aus dieser Fraktion ließ sich ein p-Nitrophenylhydrazon vom F.P. 128°—132° gewinnen. Es ließ sich nicht sicher entscheiden, ob in dem entstandenen Orthooxyketon die Heptylgruppe abgespaltet worden war oder ob sie im Melekül verblieben und gewandert war.

Die zweite Fraktion hatte einen K.P.$_{13}$170°—180° und stellte sich als durch Phenol verunreinigtes obiges o-Oxyketon heraus.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mai 1928 im Chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und im August 1929 abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die mir zuteil gewordene interessierte Anteilnahme und Unterstützung, sowie für das mir bewiesene persönliche Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso möchte ich an dieser Stelle meinen sämtlichen akademischen Lehrern für die vielseitige Anregung danken, die ich durch ihren Unterricht erfahren habe.

Lebenslauf.

Ich, Elimar Dietrich Ernst Janssen, wurde am 13. November 1901 als Sohn des Kaufmanns August Janssen und seiner Ehefrau Louise geb. Bücking, in Geestemünde, Kreis Stade, geboren. Ich besitze die Preußische Staatsangehörigkeit und bin protestantischen Bekenntnisses.

Von Ostern 1909 bis Ostern 1911 besuchte ich die Vorschule des Reform-Realgymnasiums meines Geburtsortes und trat alsdann in die Sexta des Realgymnasiums zu Dortmund ein, wohin meine Eltern übergesiedelt waren. Von Ostern 1914 an besuchte ich die Ober-Realschule zu Dortmund und verließ diese Anstalt mit dem Zeugnis der Reife im März 1921.

Im Sommer-Semester 1921 studierte ich an der Universität Münster, im Winter-Semester 1921/22 in Jena, vom Sommer-Semester 1922 bis zum Wintersemester 1923/24 einschließlich in Würzburg, vom Sommer-Semester 1924 bis Winter-Semester 1924/25 einschließlich an der Technischen Hochschule in München, vom Sommer-Semester 1925 bis Winter-Semester 1925/26 einschließlich an der Universität in München, vom Sommer-Semester 1926 bis Winter-Semester 1927/28 einschließlich in Rostock, vom Sommer-Semester 1928 bis Sommer-Semester 1929 einschließlich in Marburg hauptsächlich Chemie.

Das Rigorosum bestand ich am 6. November 1929. Seitdem halte ich mich in Höchst als Angestellter der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. auf.

Meine akademischen Lehrer waren in Münster: Schenck; in Jena: Kaufmann; in Würzburg: Dimroth, Emmert, v. Halban; T. H. in München: Hans Fischer; Universität in München: Theodor Paul; in Rostock: Stoermer, Walden; in Marburg: v. Auwers, Strecker, Thiel.